# Vorrichtung zur Erzeugung von Wärme und zur elektrochemischen Stromerzeugung

Patent number:

DE19618220

**Publication date:** 

1997-11-13

Inventor:

SARHOLZ WALTER DR (DE); LEHR WALTER DR (DE)

**Applicant:** 

**BOSCH GMBH ROBERT (DE)** 

Classification:

- international:

H01M8/06; H01M8/10

- european:

H01M8/00; H01M8/04B2; H01M8/06B2B; H01M8/12B

**Application number:** DE19961018220 19960507 **Priority number(s):** DE19961018220 19960507

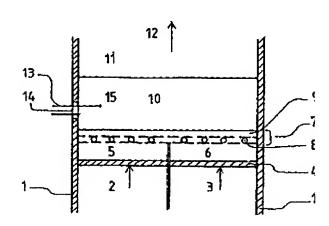
Report a data error he

Also published as:

**凤** WO9742675 (A

#### Abstract of DE19618220

The invention concerns a device which is used to generate heat and for electrochemical current generation. The device comprises a fuel cell (10) or a fuel cell stack (10) which is integrated in a burner (1). The waste gases formed in the burner supply at least some of the gas mixtures necessary for electrochemical current generation. In this way, heating burners can be operated independently of the mains supply, the degree of primary energy consumption is improved, and material problems in the fuel cell development are largely attenuated.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

OLASO WHY THE FOWER SHALL



### **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

## Offenlegungsschrift ® DE 196 18 220 A 1

(51) Int. Cl.8: H 01 M 8/06 H 01 M 8/10



**DEUTSCHES PATENTAMT**  Aktenzeichen: 196 18 220.4 Anmeldetag: 7. 5.96 Offenlegungstag: 13.11.97

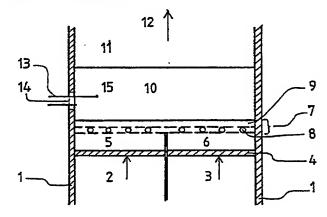
(71) Anmelder:

Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

② Erfinder:

Sarholz, Walter, Dr., 70469 Stuttgart, DE; Lehr, Walter, Dr., 70499 Stuttgart, DE

- (4) Vorrichtung zur Erzeugung von Wärme und zur elektrochemischen Stromerzeugung
- Es wird eine Vorrichtung vorgeschlagen, die zur Erzeugung von Wärme und zur elektrochemischen Stromerzeugung dient. Sie umfaßt eine Brennstoffzelle oder einen Brennstoffzellenstapel, der in einen Brenner integriert ist. Die im Brenner gebildeten Abgase liefern zumindest einen Teil der für die elektrochemische Stromerzeugung benötigten Gasgemische. Auf diese Weise wird ein stromnetzunabhängiger Betrieb von Heizungsbrennern ermöglicht, der Primärenergienutzungsgrad wird verbessert und Materialprobleme in der Brennstoffzellenentwicklung werden weitgehend entschärft.



#### Beschreibung

#### Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einer Vorrichtung zur Erzeugung von Wärme und zur elektrochemischen Stromerzeugung nach der Gattung des Hauptanspruches. Vorrichtungen, die unter Verwendung von Brennstoffzellen zur gekoppelten Erzeugung von Strom und 10 Wärme dienen, und die somit einen hohen Primärenergienutzungsgrad aufweisen, sind bereits bekannt. Eine solche Wärme-Kraft-Kopplungsanlage ist z. B. das Sulzer Hexis Brennstoffzellensystem, das u. a. in den Fachzeitschriften "Gas, Wasser, Abwasser", Heft 12/92, Sei- 15 des durch gekoppelte Erzeugung von Strom und Wärten 883 ff. und "Gas", Heft 4/94, Seiten 37-40 beschrieben ist.

Brennstoffzellen sind Stromerzeuger zur direkten Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Anders als bei elektrischen Batterien, bei denen die 20 Elektroden der Betriebsstoff zur Stromproduktion sind sie werden elektrochemisch umgesetzt und verbraucht - werden in Brennstoffzellen den Elektroden kontinuierlich Betriebsstoffe zugeführt - gasförmiger Brennstoff an die Anode und Sauerstoff oder Luft an die 25 Kathode. Die Oxidation des Brennstoffs an der Anode liefert Elektronen, während die Reduktion des Sauerstoffs an der Kathode Elektronen verbraucht, so daß sich entsprechend der Differenz der chemischen Potentiale der Elektrodenumgebung eine Spannung aufbaut, 30 die - wenn auch bei Stromfluß vermindert - nach Anschluß eines elektrischen Verbrauchers die Abgabe elektrischer Leistung erlaubt. Die Reaktionsträgheit vieler Brennstoffe verlangt den Einsatz höherer Temperaturen, die in Hochtemperaturbrennstoffzellen z. B. mit 35 oxidischen Feststoffelektrolyten (SOFC) oder mit Elektrolytsalzschmelzen. z. B. Alkalikarbonaten (MCFC) realisiert werden. Hochtemperaturbrennstoffzellen sind z.B. von Dornier, Siemens, Sulzer oder Westinghouse bekannt. Ferner sind Niedertemperatur- 40 brennstoffzellen bekannt mit vorgeschaltetem Konverter zur Erzeugung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid aus Brennstoff und Wasser bei Temperaturen oberhalb 700°C.

Technik ca. 50% der Brennstoffenergie in Strom umwandeln, der Rest fällt als Wärme an. Um eine hohe Primärenergieausnutzung zu gewährleisten wurden daher verschiedene Konzepte entwickelt zur Ausnutzung der anfallenden Wärme, als Nutzwärme für Verbrau- 50 stung, die durch die variable Brennstoff- bzw. Luftzumicher und/oder zur Aufheizung der Frischluft in einem externen Wärmetauscher. Das obenerwähnte Hexis-Konzept stellt eine Weiterentwicklung derartiger Wärme-Kraft-Kopplungsanlagen dar, die im wesentlichen darauf beruht, daß der Wärmetauscher in die Brenn- 55 stoffzelle integriert ist. Durch den direkten Wärmeaustausch am Ort der Wärmeproduktion resultieren geringere Temperaturdifferenzen und geringere Wärmespannungen in der Keramik und somit geringere Materialprobleme sowie geringere Wärmeverluste und ein 60 höherer Gesamtwirkungsgrad.

Brennstoffzellenkonzepte mit verbessertem Gesamtwirkungsgrad von über 65% werden des weiteren im Tagungsbericht der "Ersten Ulmer Elektrochemischen wärme von SOFC-Brennstoffzellen in einem nachgeschalteten Gas- und Dampfturbinenprozeß für weitere Energieerzeugung genutzt werden soll.

Die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie über eine kontinuierliche Verbrennung gelingt ebenfalls mit einem Stirlingmotor. Diese Lösung erfordert einen erheblichen Herstellungsaufwand und lohnt sich für viele Anwendungsfälle nicht. Diskutiert werden ferner die thermoelektrische, thermoionische und thermophotovoltaische Konversion zur Stromerzeugung und deren Integration in vorhandene Brenner.

2

#### Vorteile der Erfindung

Die erfindungsgemäße Vorrichtung mit den Merkmalen des Hauptanspruchs erreicht demgegenüber eine weitere Verbesserung des Primärenergienutzungsgra-

Die für den Betrieb der Brennstoffzelle erforderliche Wärme sowie zumindest ein Teil der erforderlichen Betriebsstoffe entstehen direkt am Ort ihrer Verwendung und Verluste werden somit weitgehend vermieden.

Durch Integrieren einer Brennstoffzelle oder eines Brennstoffzellenstapels in einen vorhandenen Brenner wird die Deckung des Eigenbedarfs an elektrischer Energie eines Heizgeräts, z. B. einer Gastherme erreicht und es kann zusätzlich elektrische Energie für andere Verbraucher erzeugt werden. Somit wird ein stromnetzunabhängiger, autarker Betrieb von Heizungsbrennern ermöglicht sowie die Bereitstellung kleiner, dezentraler Aggregate zur Erzeugung von Wärme und Strom z. B. zur Versorgung von Insellagen oder zur Verbesserung der Ausfallsicherheit elektrischer Anlagen.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß kleine Lecks unerheblich sind, da Änderungen in der Zusammensetzung der den Elektroden zugeführten Abgase durch Zumischungen einfach kompensiert werden können. Somit werden Dichtungsprobleme vermieden und Materialprobleme, die in der Brennstoffzellenentwicklung zu den größten Schwierigkeiten zählen, weitgehend entschärft.

Durch die in den Unteransprüchen angegebenen Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen der im Hauptanspruch angegebenen Vorrichtung möglich. Besonders geeignet sind Brennstoffzellen mit oxidischem Festelektrolyten (SOFC): da Brennstoffzellen können beim aktuellen Stand der 45 hier stets nur der Sauerstoff durch den Elektrolyten diffundieren muß, kennzeichnen sie sich durch eine hohe Flexibilität hinsichtlich der verwertbaren Brennstoffe.

> Ein besonderer Vorteil liegt in der hohen Systemflexiblität hinsichtlich der verwertbaren elektrischen Leischung zum Abgas ermöglicht wird.

> Durch Beimischung von Wasserdampf oder wasserdampshaltiger Abgase kann die Gefahr einer Rußbildung in Bereichen mit reinem Brenngas oder mit hohen Brenngasanteilen bei hohen Temperaturen vermieden werden.

#### Zeichnung

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert.

Es zeigen im einzelnen:

Fig. 1a einen Schnitt durch eine erfindungsgemäße Tage" 1993, Seiten 127 ff. vorgestellt, wonach die Ab- 65 Vorrichtung mit SOFC-Brennstoffzellenelementen, die in einen Brenner mit geteilter Verbrennung integriert

Fig. 1b einen Schnitt durch den fetten Flammenbe-

BNSDOCID: <DE 19618220A1 I > 3

reich, senkrecht zum Schnitt 1a,

Fig. 1c eine Verteilerplatte einer erfindungsgemäßen Vorrichtung, wie sie in Fig. 1a im Schnitt dargestellt ist, von oben.

Fig. 2a einen Schnitt durch eine weitere Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung mit SOFC-Brennstoffzellenelementen, die in einen Magerbrenner integriert sind, mit Brenngaszufuhr für die Anoden und Fig. 2b einen Schnitt senkrecht zu 2a.

#### Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Als ein Ausführungsbeispiel ist in Fig. 1 ein Gasbrenner mit integrierten SOFC-Brennstoffzellenelementen und geteilter Verbrennung eines mageren und eines fet- 15 ten Gemisches dargestellt. Mageres Frischgas 2 und fettes Frischgas 3 werden getrennt mit bekannten Mischtechniken aus Brenngas und Luft hergestellt und an die beiden Keramikverteilerplatten 4 herangeführt. Oberhalb der Platten 4 brennen eine magere Flamme 5 und 20 eine fette Flamme 6, die mit den üblichen Techniken gezündet und überwacht werden. Die Abgase beider Flammen strömen über eine Kühl- und Verteilvorrichtung 7, bestehend aus kühlwasserdurchflossenen Rohren 8 und einer metallischen, mit 8 wärmeleitend verbundenen Verteilerplatte 9 in den Brennstoffzellenraum. Die Brennstoffzellen 10, bestehend aus Kathode 18 auf der dem mageren Abgas zugewandten Seite, Anode 19 auf der dem fetten Abgas zugewandten Seite und dazwischenliegendem Festelektrolyten, sind zur Erzie- 30 lung einer großen Gesamtoberfläche nebeneinander so angeordnet, daß sie den gesamten Gasraum im Brennergehäuse 1 in horizontal getrennte Bereiche unterteilen. Diesen Bereichen wird über die Verteilerplatte 9 im räumlichen Wechsel fettes oder mageres Abgas zuge- 35 führt, so daß an den Anoden 19 der Brennstoffzellen stets fettes und an den Kathoden 18 stets mageres Abgas vorbeistreicht und sich so eine Spannung zwischen den Brennstoffzellenelektroden ausbildet. Bei zwei benachbarten Elementen stehen sich immer zwei Anoden 40 19 oder zwei Kathoden 18 gegenüber. Über Kontaktierungen 15 nehmen elektrische Leitungen 13 die Spannung an den Elektroden ab und leiten sie nach außen über die Leitungsdurchführung 14 im Brennergehäuse 1. Dabei kommen bekannte Durchführungs-, Isolier- und 45 bungsluft. Kontaktiertechniken zum Einsatz.

Das Abgas, das die Brennstoffzellen 10 passiert hat, gelangt in die Nachreaktionszone 11 und wird schließlich zu einem nicht dargestellten Wärmetauscher geleitet (12). Fig. 1b verdeutlicht den Stapelaufbau nebenein- 50 ander angeordneter Brennstoffzellen 10. Dazu wurde ein Schnitt durch den fetten Flammenbereich gelegt. Das fette Frischgas 3 gelangt über die Keramikverteilerplatte 4, verbrennt in diesem Bereich mit fetter Flamme 6; das fette Abgas 17 tritt durch die metallische 55 sen einer Magerverbrennung mit variablen Anteilen Verteilerplatte 9, die mit dem Kühlrohrsystem 8 wärmeleitend verbunden ist, in die Anodenräume 21 der Brennstoffzellen 10 ein und reagiert als Betriebsstoff an den Anoden 19. Wie aus der Fig. 1b ersichtlich, sind die Kathodenräume 20 für das fette Abgas nicht zugänglich. 60

Entsprechend ist der nicht dargestellte Teilbereich mit magerer Verbrennung und Zugang zu den Kathodenräumen 20 aufgebaut.

Fig. 1c verdeutlicht den Aufbau der metallischen Verteilerplatte: sie weist eine Vielzahl von Öffnungen 22 65 lich der verwertbaren elektrischen Leistung. für den Durchlaß des fetten Abgases 17 auf sowie eine Vielzahl von Öffnungen 23 für den Durchlaß des mageren Abgases 16.

Die Fig. 2 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Vorrichtung, wonach nur den Kathoden Abgase einer Verbrennung (Magerverbrennung) zugeführt werden, während die Anoden mit reinem Brenngas versorgt werden. Dazu werden die Räume zwischen den Anoden 19 zweier benachbarter Zellen, d. h. die Anodenräume 21, nach oben mit einer dich-

ten Abdeckplatte 24 und nach unten mit einer mit Ausströmlöchern 27 versehenen Abdeckplatte 26 verschlos-10 sen. Durch eine seitliche Öffnung 25 im Brennergehäuse 1 tritt reines Brenngas in den Anodenraum 21 ein und reagiert an den Anoden 19 mit den Sauerstoffionen des Festelektrolyten unter Freisetzung von Elektronen und unter Bildung von Kohlendioxid und Wasser. Diese Abgasbestandteile werden zusammen mit den nicht verbrauchten Brennstoffanteilen über die Ausströmlöcher 27 in den Bereich mageren Frischgases 2 geleitet und mit diesem vermischt. Damit es dort nicht zu Rückzündungen kommt, muß das verbrauchte Anodengas vor der Zumischung zum Frischgas 2 gekühlt werden. Sofern die Ausströmlöcher der unteren Abdeckplatte 26 für eine intensive Kühlung der Gase beim Durchtritt genügend klein sind, kann dies z. B. durch Verbindung der unteren Abdeckplatte 26 mit einem Kühlrohrsystem erfolgen, analog zur Verbindung der Verteilerplatte 9 mit dem Kühlrohrsystem 8 in Fig. 1. Der Stromerzeugungswirkungsgrad läßt sich durch eine gleichmäßige Durchströmung des Anodenraumes verbessern; dies kann durch geeignete strömungsführende Einbauten erreicht werden. Ein Vorteil dieses Ausführungsbeispiels liegt darin, daß bei geeigneter Wahl des Luftverhältnisses eine Zwischenkühlung des mageren Abgases vor der

Eine weitere Variante ergibt sich, wenn man die Verbrennung fett statt mager durchführt und die Kathoden mit Luft versorgt. Gegenüber dem zweiten Ausführungsbeispiel sind Anode und Kathode vertauscht, d. h. die Kathodenräume sind in diesem Fall weitgehend geschlossen. Da in diesen geschlossenen Räumen durch die Reaktionen an den Kathoden nur überwiegend Stickstoff anfällt und keine brennbaren Bestandteile, kann man deren Abgase beliebig ableiten, z. B. in das Frischgas, in die Flamme, ins Abgas oder in die Umge-

Berührung mit den Brennstoffzellenelementen entbehr-

Weiterhin sind beliebige Kombinationen der obengenannten Ausführungsbeispiele möglich, insbesondere die Elektroden entsprechend mit den Abgasen einer fetten bzw. einer mageren Teilverbrennung zu versorgen (Ausführungsbeispiel 1) und zusätzlich die Anode mit variablen Anteilen an Brenngas und/oder die Kathode mit variablen Anteilen an Luft.

Weitere Varianten sind z.B. Zuführung von reinem Brenngas an die Anode und einer Mischung von Abgavon Luft an die Kathode oder Zufürung von Luft an die Kathode und einer Mischung von Abgasen einer fetten Verbrennung mit reinem Brenngas an die Anode.

Auf diese Weise kann die Zusammensetzung der Betriebsstoffe in weiten Grenzen eingestellt werden, wodurch die Zellenspannung dem aktuellen Verbrauch angepaßt werden kann. Man erreicht somit durch die vorgeschlagene variable Brennstoff- und/oder Luftzumischung zum Abgas eine hohe Systemflexibilität hinsicht-

Möglich ist auch eine einzige Verbrennung in der Nähe des stöchiometrischen Punktes und die Erzeugung eines fetten und eines mageren Teilstroms durch Brenn-

BNSDOCID: <DE\_\_\_ \_\_19618220A1\_l > 25

stoff- bzw. Lufteindüsung.

Bezüglich der verwertbaren Brennstoffe sind keinerlei Einschränkungen vorgesehen. Der Gasbrenner in Fig. 1 ist lediglich beispielhaft angeführt; außer Gas können auch Öl, Benzins sowie andere fossile oder regenerierbare Brennstoffe eingesetzt werden.

Ebenso ist die Verbrennung in einer Flamme lediglich beispielhaft zu verstehen; sie läßt sich auch durch eine flammenlose Oxidation ersetzen. Eine flammenlose Oxidation ereicht man durch sehr hohe Abgasrückfüh- 10 rungsanteile, aber auch durch Verwendung geeigneter Katalysatoren (katalytische Verbrennung). Als Katalysatoren kommen klassische Edelmetallkatalysatoren auf Platin- oder Palladiumbasis und oxidische Materialien wie Perowskite, Hexaaluminate und metallionenausge- 15 tauschte Silicium-Aluminium-Phosphoroxide (SAPO) in Betracht. Alle genannten Alternativen liefern Abgase, mit denen man wie bei der Verbrennung in Flammen die Elektroden integrierter oder nachgeschalteter Brennstoffzellen oder Brennstoffzellenstapel versorgen kann. 20 Bei allen Verfahren läßt sich die benötigte Temperatur entweder durch ein genügend hohes Luftverhältnis, durch integrierte Kühlung oder durch Zwischenkühlung

#### Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Erzeugung von Wärme und zur elektrochemischen Stromerzeugung mit einer Brennstoffzelle oder einem Brennstoffzellenstapel, 30 dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelle oder der Brennstoffzellenstapel (10) in einen Brenner (1, 5, 6) integriert ist und daß die im Brenner gebildeten Abgase (16, 17) zumindest einen Teil der für die elektrochemische Stromerzeugung benötig- 35 ten Gasgemische liefern.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelle oder der Brennstoffzellenstapel (10) oxidische Feststoffelektrolytzellen (SOFC) sind.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl den Anoden (19) als auch den Kathoden (18) der Brennstoffzellen (10) ausschließlich Abgase einer geteilten Verbrennung eines fetten (17) und eines mageren (16) LuftBrenngas-Gemisches aus dem Brenner entsprechend zugeführt werden.

4. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß nur den Kathoden (18) Abgase einer Magerverbrennung (16) zugeführt werden, 50 während die Anoden (19) mit reinem Brenngas versorgt werden.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß nur die Anoden (19) mit Verbrennungsabgasen (17), die Kathoden (18) 55 dagegen mit Luft versorgt werden.

6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Anoden (19) mit einem Gemisch aus Abgasen einer fetten Verbrennung (17) und reinem Brenngas versorgt werden 60 und/oder die Kathoden (18) mit einem Gemisch aus Abgasen einer Magerverbrennung (16) und Luft.

7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Brenner Abgase einer einzigen Verbrennung in der Nähe des stöchiometrischen Punktes erzeugt werden, die entsprechend mit Brennstoff oder Luft gemischt sowohl den Anoden (19) als auch den Kathoden (18)

zugeführt werden.

8. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß den für die elektrochemische Stromerzeugung benötigten Gasgemischen Wasserdampf oder wasserdampfhaltige Luft zugefügt wird.

9. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Brenner zusätzlich zum Brenngas Abgase der Brennstoffzelle oder des Brennstoffzellenstapels

(10) zugeführt werden.

10. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Abgase (16, 17) zur Versorgung der Brennstoffzelle oder des Brennstoffzellenstapels (10) durch katalytische Verbrennung erzeugt werden.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

BNSDOCID: <DE\_\_\_\_\_19618220A1\_I\_>

6

Nummer: Int. Cl.<sup>6</sup>: Offenlegungstag: **DE 196 18 220 A1 H 01 M 8/06**13. November 1997

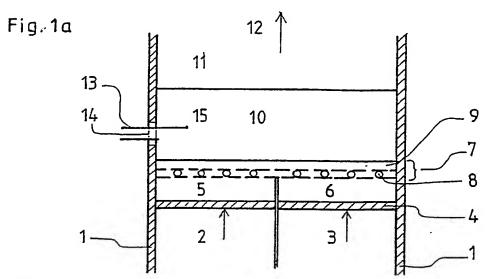


Fig. 1b

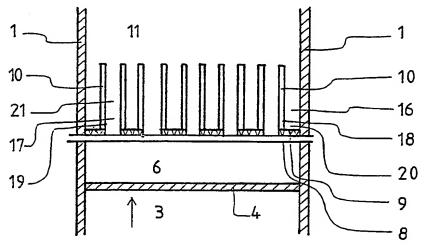
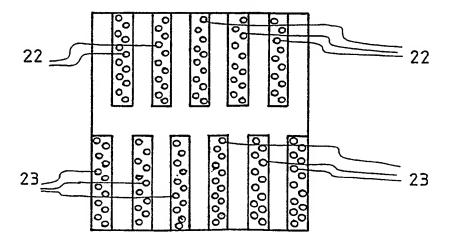


Fig. 1c



702 046/266

Nummer: Int. Cl.<sup>6</sup>: Offenlegungstag: DE 196 18 220 A1 H 01 M 8/06

13. November 1997

Fig. 2a

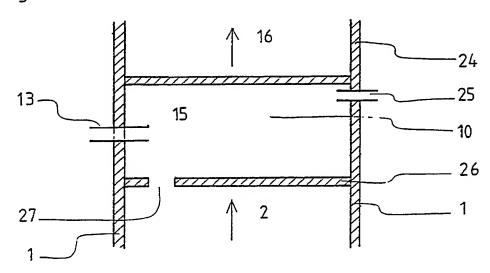


Fig. 2b

